

(12)特許協力条約に基づいて公開された国

(19)世界知的所有権機関  
国際事務局(43)国際公開日  
2004年7月22日 (22.07.2004)

PCT

(10)国際公開番号  
WO 2004/062003 A1(51)国際特許分類7:  
H01M 2/34, 4/02, 10/40(21)国際出願番号:  
PCT/JP2003/015757(22)国際出願日:  
2003年12月9日 (09.12.2003)(25)国際出願の言語:  
日本語(26)国際公開の言語:  
日本語(30)優先権データ:  
特願 2002-380939  
2002年12月27日 (27.12.2002) JP  
特願2003-24988 2003年1月31日 (31.01.2003) JP

(71)出願人(米国を除く全ての指定国について): 松下電器産業株式会社 (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒571-8501 大阪府門真市大字門真 1006 番地 Osaka (JP).

(72)発明者; および

(75)発明者/出願人(米国についてのみ): 西村 賢 (NISHIMURA,Ken) [JP/JP]; 〒570-0044 大阪府守口市南寺方南通 1-5-15-205 Osaka (JP). 荒井直人 (ARAI,Naoto) [JP/JP]; 〒630-0213 奈良県生駒市東生駒 1-3 12-404 Nara (JP). 大島透 (OSHIMA,Toru) [JP/JP]; 〒570-0047 大阪府守口市寺方元町 1-16-7-223 Osaka (JP). 大尾 文夫 (DAIO,Fumio) [JP/JP]; 〒639-0212 奈良県北葛城郡上牧町服部台 2-5-12 Nara (JP). 生駒 宗久 (IKOMA,Munehisa) [JP/JP]; 〒636-0243 奈良県磯城郡田原本町伊与戸 153 Nara (JP). 海谷 英男 (KAIYA,Hideo) [JP/JP]; 〒570-0076 大阪府守口市滝井西町 2-3 吉岡第一ビル 203号 Osaka (JP).

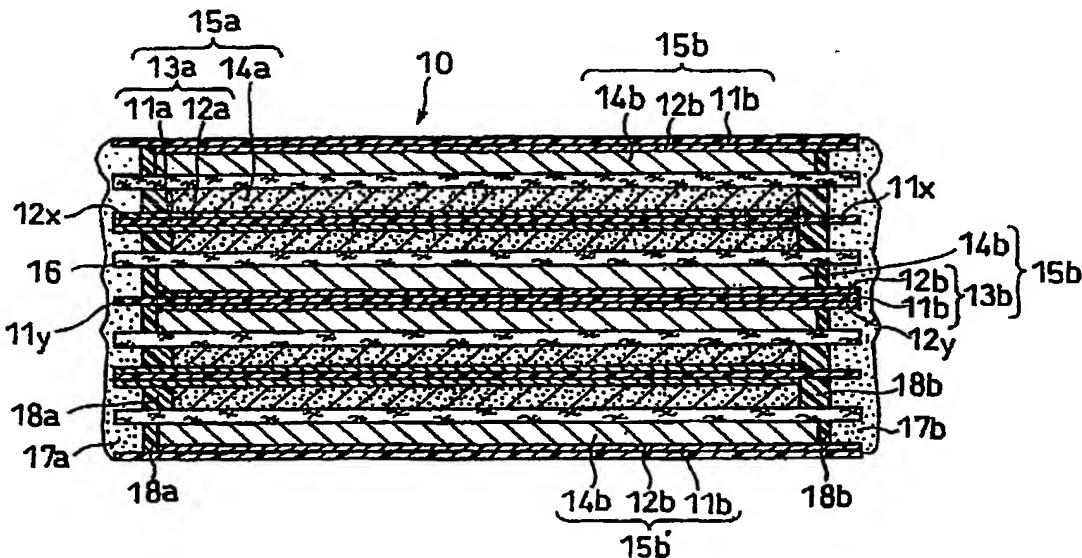
(74)代理人: 石井和郎, 外 (ISHII,Kazuo et al.); 〒541-0041 大阪府大阪市中央区北浜 2 丁目 3 番 6 号 北浜山ビル Osaka (JP).

(81)指定国(国内): CN, KR, US.

(統葉有)

(54) Title: ELECTROCHEMICAL DEVICE

(54)発明の名称: 電気化学素子



(57) Abstract: An electrochemical device comprising an electrode plates group composed of (a) at least one first electrode, (b) at least one second electrode, and (c) a separator interposed between the first electrode and the second electrode is characterized in that the electrode plates group is provided with a PTC device. A secondary battery having a simple structure, high reliability, and a high capacitance can be efficiently manufactured by using this electrochemical device.

(57)要約: 本発明によれば、(a)少なくとも1つの第1電極、(b)少なくとも1つの第2電極、および(c)第1電極と第2電極との間に介在するセパレータからなる極板群を有し、前記極板群がPTC素子を具备する電気化学素子を用いることにより、構造が簡略であり、信頼性が高く、高い電気容量を有する二次電池を効率的に製造することが可能となる。

WO 2004/062003 A1



(84) 指定国(広域): ヨーロッパ特許(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:  
— 國際調査報告書

## 明細書

## 電気化学素子

## 技術分野

本発明は、電気化学素子に関し、特にリチウムイオン二次電池などの高エネルギー密度を有する二次電池の極板群の改良に関する。

## 背景技術

電子・電気機器の小型化・軽量化に伴い、二次電池に対する小型化・軽量化への要望が強まってきている。一方、現行の二次電池は、内部構造が複雑であり、一定容積あたりの製品が有する電気容量を向上させるには限界がある。また、複雑な構造が、電池の信頼性の向上を妨げている面もある。例えば、電極に接続された集電タブまたは集電リードが、電極面における均一な電極反応を妨げる場合がある。また、万一、リードの切断面に通常よりも大きな金属バリが生じた場合には、内部短絡の発生が懸念される。

二次電池は、正極、負極およびセパレータからなる極板群を有し、極板群には、積層型と捲回型がある。積層型の極板群は、正極と負極とをセパレータを介して交互に積層して得られる。また、捲回型の極板群は、長尺の正極と負極とをセパレータを介して捲回して得られる。これらの極板群は、通常、正極と負極の端部が面一に配列した側面を有する。このような側面から短絡を起こさずに電気を取り出すには、集電タブや集電リードが必要となる。

そこで、電池の内部構造を簡略化する観点から、極板群の側面の1つから正極を突出させ、前記側面とは逆側の側面から負極を突出させ、集

電タブや集電リードを介さずに、各側面から直接電気を取り出すことが提案されている。例えば、特開2001-126707号公報では、積層型の極板群を有する電池において、突出させた同一極性の極板を、所定の金属部材を用いて一体接合する技術が提案されている。また、特開2000-294222号公報では、捲回型の極板群を有する電池において、突出させた同一極性の極板の芯材と板状の集電板とを接合する技術が提案されている。

しかし、極板群の側面の1つから正極を突出させ、前記側面とは逆側の側面から負極を突出させる場合、1つずつ極板群を作製しなければならず、極板群の製造工程が複雑になる。すなわち、複数の極板群を同時に作製することができないという問題がある。

また、従来から、電池が充放電されている状態においては、電池内にジューク熱が発生する。この場合、充放電される電流が大きい程発生する熱も多くなり、電池を構成する部品が熱によって損傷を受け得るという問題がある。また、特にリチウム電池などの高出力の電池などは、短絡すると大電流が流れ、電池の温度がかなり上昇してしまうという問題がある。

そこで、本発明は、構造が簡略であり、熱的な信頼性が高く、高い電気容量を有する電気化学素子を提供することを目的とする。また、効率良く同時に複数個製造することができる電気化学素子を提供することを目的とする。

## 発明の開示

本発明は、上記状況を鑑みてなされたものである。本発明によれば、構造が簡略であり、信頼性が高く、高い電気容量を有する電気化学素子を提供することができる。また、本発明によれば、同時に複数の電気化

学素子を効率的に製造することができる。

すなわち、本発明は、(a)少なくとも1つの第1電極、(b)少なくとも1つの第2電極、および(c)第1電極と第2電極との間に介在するセパレータからなる極板群を有する電気化学素子であって、

前記極板群がPTC素子を具備することを特徴とする電気化学素子に関する。

前記第1電極(a)は、導電部と絶縁部とを有する第1集電体シートおよびこれに担持された少なくとも1つの第1電極合剤層からなり、

前記第2電極(b)は、導電部と絶縁部とを有する第2集電体シートおよびこれに担持された少なくとも1つの第2電極合剤層からなるのが好ましい。

また、前記極板群は、前記第1電極、前記第2電極および前記セパレータを積層して得られる積層型極板群であってもよく、前記第1電極、前記第2電極および前記セパレータを積層して捲回して得られる捲回型極板群であってもよい。

前記極板群が積層型極板群の場合、前記第1集電体シートの導電部が前記積層型極板群の第1側面において第1端子と接続され、前記第2集電体シートの導電部が前記積層型極板群の第2側面において第2端子と接続され、前記第1集電体シートの絶縁部が前記第2側面に配され、前記第2集電体シートの絶縁部が前記第1側面に配されているのが好ましい。

前記PTC素子がシート状であるのが好ましい。

そして、前記PTC素子は、前記第1側面または前記第2側面に配置されていても、前記積層型極板群において、前記第1電極、前記第2電極および前記セパレータに平行に配置されていてよい。もちろん、前記積層型極板群の最外部に積層して配置されていてよい。

また、前記第1側面および前記第2側面以外の前記積層型極板群の側面に、前記第1集電体シートの絶縁部および前記第2集電体シートの絶縁部が配されているのが好ましい。

また、前記積層型極板群が、前記第1側面および前記第2側面以外に、前記第1集電体シートの絶縁部および／または前記第2集電体シートの絶縁部が配されている側面を有するのが好ましい。

また、前記第1側面と前記第2側面とが、互いに前記積層型極板群の反対側に位置するのが好ましい。

また、前記第1端子と前記第1側面との間に、前記第1端子と前記第2電極とを絶縁するための第1絶縁材料部が設けられており、前記第2端子と前記第2側面との間に、前記第2端子と前記第1電極とを絶縁するための第2絶縁材料部が設けられているのが好ましい。

一方、前記極板群が捲回型極板群の場合、前記第1集電体シートの導電部が前記捲回型極板群の第1底面において第1端子と接続され、前記第2集電体シートの導電部が前記捲回型極板群の第2底面において第2端子と接続され、前記第1集電体シートの絶縁部が前記第2底面に配され、前記第2集電体シートの絶縁部が前記第1底面に配されているのが好ましい。

また、前記PTC素子が円板状であるのが好ましい。

そして、前記PTC素子が、前記第1底面または前記第2底面に配置されているのが好ましい。

また、前記第1端子と前記第1底面との間に、前記第1端子と前記第2電極とを絶縁するための第1絶縁材料部が設けられており、前記第2端子と前記第2底面との間に、前記第2端子と前記第1電極とを絶縁するための第2絶縁材料部が設けられているのが好ましい。

換言すると、本発明は、第1電極と第2電極とをセパレータを介して

捲回した捲回型極板群を有する電気化学素子に関する。そして、前記第1電極は、導電部と絶縁部とを有する第1集電体シートおよびこれに担持された少なくとも1つの第1電極合剤層からなる。前記第2電極は、導電部と絶縁部とを有する第2集電体シートおよびこれに担持された少なくとも1つの第2電極合剤層からなる。前記第1集電体シートの導電部が前記極板群の第1底面において第1端子と接続され、前記第2集電体シートの導電部が前記極板群の第2底面において第2端子と接続される。前記第1集電体シートの絶縁部が前記第2底面に配され、前記第2集電体シートの絶縁部が前記第1底面に配され、さらにPTC素子を具備する。

捲回型極板群の場合、前記PTC素子が、前記第1端子および前記第2端子のいずれかに直列に接続されているのが好ましい。

また、前記PTC素子が平板状または円板状であるのが好ましい。

また、前記PTC素子が、前記第1底面または前記第2底面に配置されているのが好ましい。

また、本発明は、第1電極と第2電極とをセパレータを介して捲回した捲回型極板群を有する電気化学素子に関する。そして、前記第1電極は、導電部と絶縁部とを有する第1集電体シートおよびこれに担持された少なくとも1つの第1電極合剤層からなる。前記第2電極は、導電部と絶縁部とを有する第2集電体シートおよびこれに担持された少なくとも1つの第2電極合剤層からなる。前記第1集電体シートの導電部が前記極板群の第1底面において第1端子と接続され、前記第2集電体シートの導電部が前記極板群の第2底面において第2端子と接続される。前記第1集電体シートの絶縁部が前記第2底面に配され、前記第2集電体シートの絶縁部が前記第1底面に配される。前記第1端子と前記第1底面との間に、前記第1端子と前記第2電極とを絶縁するための第1絶縁

材料部が設けられており、前記第2端子と前記第2底面との間に、前記第2端子と前記第1電極とを絶縁するための第2絶縁材料部が設けられており、さらにPTC素子を具備する。

さらに、本発明は、複数の第1電極と複数の第2電極とをセパレータを介して交互に積層した積層型極板群を有する電気化学素子に関する。そして、前記複数の第1電極は、それぞれ導電部と絶縁部とを有する第1集電体シートおよびこれに担持された少なくとも1つの第1電極合剤層からなる。前記複数の第2電極は、それぞれ導電部と絶縁部とを有する第2集電体シートおよびこれに担持された少なくとも1つの第2電極合剤層からなる。前記第1集電体シートの導電部が前記極板群の第1側面において第1端子と接続され、前記第2集電体シートの導電部が前記極板群の第2側面において第2端子と接続される。前記第1集電体シートの絶縁部が前記第2側面に配され、前記第2集電体シートの絶縁部が前記第1側面に配され、さらにPTC素子を具備する。

積層型極板群の場合も、前記PTC素子が、前記第1端子および前記第2端子のいずれかに直列に接続されているのが好ましい。

また、前記PTC素子がシート状であるのが好ましい。

また、前記PTC素子が、前記極板群の最外部に積層して配置されているのが好ましい。前記第1側面または前記第2側面に配置されてもよい。

さらに、本発明は、複数の第1電極と複数の第2電極とをセパレータを介して交互に積層した積層型極板群を有する電気化学素子に関する。そして、前記複数の第1電極は、それぞれ導電部と絶縁部とを有する第1集電体シートおよびこれに担持された少なくとも1つの第1電極合剤層からなる。前記複数の第2電極は、それぞれ導電部と絶縁部とを有する第2集電体シートおよびこれに担持された少なくとも1つの第2電極

合剤層からなる。前記第1集電体シートの導電部が前記極板群の第1側面において第1端子と接続され、前記第2集電体シートの導電部が前記極板群の第2側面において第2端子と接続される。前記第1集電体シートの絶縁部が前記第2側面に配され、前記第2集電体シートの絶縁部が前記第1側面に配される。前記第1端子と前記第1側面との間に、前記第1端子と前記第2電極とを絶縁するための第1絶縁材料部が設けられており、前記第2端子と前記第2側面との間に、前記第2端子と前記第1電極とを絶縁するための第2絶縁材料部が設けられており、さらにPTC素子を具備する。

また、本発明は、複数の第1電極と複数の第2電極とをセパレータを介して交互に積層した積層型極板群を有する電気化学素子に関する。そして、前記複数の第1電極は、それぞれ導電部と絶縁部とを有する第1集電体シートおよびこれに担持された少なくとも1つの第1電極合剤層からなる。前記複数の第2電極は、それぞれ導電部と絶縁部とを有する第2集電体シートおよびこれに担持された少なくとも1つの第2電極合剤層からなる。前記第1集電体シートの導電部が前記極板群の第1側面において第1端子と接続され、前記第2集電体シートの導電部が前記極板群の第2側面において第2端子と接続される。前記第1集電体シートの絶縁部が前記極板群の前記第1側面以外の全側面に配され、前記第2集電体シートの絶縁部が前記極板群の前記第2側面以外の全側面に配され、さらにPTC素子を具備する。

また、本発明は、複数の第1電極と複数の第2電極とをセパレータを介して交互に積層した極板群を有する電気化学素子に関する。そして、前記複数の第1電極は、それぞれ導電部と絶縁部とを有する第1集電体シートおよびこれに担持された少なくとも1つの第1電極合剤層からなる。前記複数の第2電極は、それぞれ導電部と絶縁部とを有する第2集

電体シートおよびこれに担持された少なくとも1つの第2電極合剤層からなる。前記第1集電体シートの導電部が前記極板群の第1側面において第1端子と接続され、前記第2集電体シートの導電部が前記極板群の第2側面において第2端子と接続される。前記第1集電体シートの絶縁部が前記極板群の前記第1側面以外の全側面に配され、前記第2集電体シートの絶縁部が前記極板群の前記第2側面以外の全側面に配される。前記第1端子と前記第1側面との間に、前記第1端子と前記第2電極とを絶縁するための第1絶縁材料部が設けられており、前記第2端子と前記第2側面との間に、前記第2端子と前記第1電極とを絶縁するための第2絶縁材料部が設けられており、さらにPTC素子を具備する。

#### 図面の簡単な説明

図1は、本発明に係る積層型極板群の縦断面図である。

図2は、PTC素子を含む本発明に係る積層型極板群の縦断面図である。

図3は、PTC素子を含む本発明に係る積層型極板群の縦断面図である。

図4は、第1電極からなる集合体と第2電極からなる集合体の切断箇所を示す概念図である。

図5は、別の第1電極からなる集合体と別の第2電極からなる集合体の切断箇所を示す概念図である。

図6は、本発明に係る捲回型極板群の縦断面概念図である。

図7は、PTC素子を含む本発明に係る捲回型極板群の縦断面概念図である。

#### 発明を実施するための最良の形態

まず、積層型の極板群を有する電気化学素子の一例について説明する。

図1に、PTC素子を省略した電気化学素子の積層型極板群の縦断面図を示す。

この極板群10は、交互に積層された複数の第1電極15aと複数の第2電極15bからなり、第1電極15aと第2電極15bとの間には、セパレータ16が介在している。

第1電極15aは、第1集電体シート13aおよび2つの第1電極合剤層14aからなる。第1集電体シート13aは、樹脂シート11aおよびその両面に設けられた所定の形状パターンを有する導電層12aからなる。すなわち、第1集電体シート13aは、導電層の形状パターンに応じて導電部と絶縁部とを有する。

図1において、樹脂シートの端部11xを除く全面または端部11xと図1の紙面裏表に位置する端部を除く全面に導電層12aが設けられている。導電層12aの上には、第1電極合剤層14aが設けられている。図1の第1集電体シート13aにおいては、導電層を有さない樹脂シートの端部11xもしくは端部11xと図1の紙面裏表に位置する端部が絶縁部として機能する。端部11xの反対側に位置する導電層の端部12xには、導電層の露出部が残されている。

なお、樹脂シートの厚さは、例えば0.5～500μmであることが好ましい。また、導電層の厚さは、0.01～100μmであることが好ましい。第1電極合剤層の厚さは、特に限定されないが、例えば1～1000μmであることが好ましい。

ここで、樹脂シートとしては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメチルペンテンなどのオレフィン系ポリマー、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリシクロヘキシレンジメチレンテレフタレート、ポリアリレートなどのエステル系ポリマー、

ポリフェニレンサルファイドなどのチオエーテル系ポリマー、ポリスチレンなどの芳香族ビニル系ポリマー、ポリイミド、アラミド樹脂などの窒素含有ポリマー、ポリ4フッ化エチレン、ポリフッ化ビニリデンなどのフッ素ポリマーなどを用いることができる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせたコポリマー、ポリマーアロイ、ポリマーblendなどを用いてもよい。

なお、平坦な表面を有する通常の樹脂シートを用いてもよく、穿孔体、ラス体、多孔質体、ネット、発泡体、織布、不織布などを用いてもよい。また、表面に凹凸を有する樹脂シートを用いることもできる。

導電層には、構成された電池において化学変化を起こさない電子伝導体を特に限定なく用いることができる。なお、第1電極が正極である場合には、例えば、ステンレス鋼、アルミニウム、アルミニウム合金、チタン、炭素などを用いることができ、特に、アルミニウム、アルミニウム合金などが好ましい。また、第1電極が負極である場合には、例えば、ステンレス鋼、ニッケル、銅、銅合金、チタンなどを用いることができ、特に、銅、銅合金などが好ましい。

導電層を形成する方法は、特に限定されないが、例えば導電性材料を樹脂シートに蒸着させることに形成することができる。その際、所定の形状パターンの蒸着膜が形成されるように、樹脂シートに所定形状の開口部を有するマスクを被せてから蒸着を行うことが好ましい。

一方、図1の極板群には、2種類の第2電極15b、15b'が含まれている。

2つの第1電極15aで挟持されている内部の第2電極15bは、極板群における配置が逆であること以外、第1電極15aと同様の構造を有する。すなわち、内部の第2電極15bは、第2集電体シート13bおよび2つの第2電極合剤層14bからなる。そして、第2集電体シ-

ト 1 3 b は、樹脂シート 1 1 b およびその両面に設けられた所定の形状パターンを有する導電層 1 2 b からなる。第 2 集電体シートは、導電層の形状パターンに応じた導電部と絶縁部とを有する。

図 1 の第 2 集電体シート 1 3 b においては、導電層を有さない樹脂シートの端部 1 1 y もしくは端部 1 1 y と図 1 の紙面裏表に位置する端部が絶縁部として機能する。端部 1 1 y の反対側に位置する導電層の端部 1 2 y には、導電層の露出部が残されている。

一方、最外部の 2 つの第 2 電極 1 5 b' は、樹脂シート 1 1 b の両面ではなく、片面に導電層 1 2 b と第 2 電極合剤層 1 4 b が設けられていること以外、内部の第 2 電極と同様の構造を有する。

第 1 集電体シート 1 3 a の導電層 1 2 a の露出部は、前記極板群の第 1 側面、すなわち図 1 左側に配されており、その反対側の絶縁部は、前記極板群の第 2 側面、すなわち図 1 右側に配されている。図 1 では、第 1 側面と前記第 2 側面とが、互いに前記極板群の反対側に位置している。しかし、第 1 側面と前記第 2 側面の配置は、これに限定されるわけではない。一方、第 2 集電体シート 1 3 b の導電層 1 2 b の露出部は、前記極板群の第 1 側面に配されており、その反対側の絶縁部は、前記極板群の第 2 側面に配されている。

すなわち、図 1 では、同様の構造を有する第 1 電極 1 5 a と第 2 電極 1 5 b とが、互いに逆向きに配置されている。従って、第 1 集電体シート 1 3 a の導電層 1 2 a の露出部は、第 2 集電体シート 1 3 b の絶縁部と隣接し、第 2 集電体シート 1 3 b の導電層 1 2 b の露出部は、第 1 集電体シート 1 3 a の絶縁部と隣接している。このような配置であれば、第 1 電極と第 2 電極との短絡を防止することが容易である。また、複数の第 1 集電体シートまたは第 2 集電体シートの導電層の露出部を互いに接続し、並列接続の高容量電池を得ることも容易である。

ただし、短絡を確実に防止する観点からは、幅0.001mm以上、好ましくは0.1mm以上の絶縁部を電極に設けることが好ましい。

複数の第1集電体シートおよび第2集電体シートの導電層の露出部は、それぞれどのような方法で接続してもよい。例えば、図1に示すように、導電性材料で第1側面と第2側面を被覆する方法を好ましく用いることができる。導電性材料の被膜の厚さは、例えば0.01~1mm程度で十分である。この場合、導電性材料と導電層の露出部とを接続すると同時に、導電性材料を第1端子17aまたは第2端子17bとして用いることができる。

なお、良好な集電状態を得るためにには、導電層の露出部と導電性材料との接触面積が大きい方が好ましい。また、導電層の露出部が導電性材料の被膜の内部に0.001~1mmの深さまで食い込んでいることが好ましい。

このような第1端子と第1側面との間および第2端子と第2側面との間には、それぞれ第1端子と第2電極とを絶縁するための第1絶縁材料部18aおよび第2端子と第1電極とを絶縁するための第2絶縁材料部18bが設けられていることが好ましい。

第1側面には、第2集電体シートの絶縁部が配され、第2側面には、第1集電体シートの絶縁部が配されている。このため、絶縁材料部を設けなくても短絡を防止することは容易であるが、絶縁材料部を設けることで二次電池の信頼性は大幅に向上する。絶縁材料部の厚さは、特に限定されないが、0.001mm以上、さらには0.01mm以上であることが好ましい。

絶縁材料部を形成する方法は、特に限定されないが、例えばスクリーン印刷法により、ペースト状もしくは液状の絶縁材料を所定位置に塗布することにより、形成することができる。また、フィルム状もしくはテ

ープ状の絶縁材料を所定位置に貼り付けることにより、絶縁材料部を形成することができる。

ここで、絶縁材料部に用いる絶縁材料としては、樹脂、ガラス組成物、セラミックスなどが挙げられる。また、織布や不織布に樹脂を含浸させた複合物などを用いることもできる。

樹脂には、熱可塑性樹脂を用いてもよく、熱硬化性樹脂を用いてもよい。熱硬化性樹脂を用いる場合には、樹脂の塗膜を加熱して硬化させる工程を要する。

絶縁材料部に用いることのできる樹脂としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメチルペンテンなどのオレフィン系ポリマー、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリシクロヘキシレンジメチレンテレフタレート、ポリアリリート、ポリカーボネートなどのエステル系ポリマー、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリアセタール、ポリフェニレンエーテル、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルイミドなどのエーテル系ポリマー、ポリスルホン、ポリエーテルスルホンなどのスルホン系ポリマー、ポリアクリロニトリル、A S樹脂、A B S樹脂などのアクリロニトリル系ポリマー、ポリフェニレンサルファイドなどのチオエーテル系ポリマー、ポリスチレンなどの芳香族ビニル系ポリマー、ポリイミド、アラミド樹脂などの窒素含有ポリマー、ポリ4フッ化エチレン、ポリフッ化ビニリデンなどのフッ素ポリマー、ポリメタクリル酸メチルなどのアクリル系ポリマーなどを用いることができる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせたコポリマー、ポリマー・アロイ、ポリマー・ブレンドなどを用いてもよい。また、加熱やUV照射により重合固化して得られるポリマーを用いてもよい。

図1では、第1電極合剤層よりも第2電極合剤層の方が、大きな面積

を有している。リチウムイオン二次電池の場合、第1電極合剤層を正極とし、第2電極合剤層を負極とするこのような構造を採用することが好ましい。一方、第1電極合剤層を負極とし、第2電極合剤層を正極とする場合には、第2電極合剤層よりも第1電極合剤層の面積を大きくすることが好ましい。

次に、PTC素子を具備する積層型極板群の縦断面図を図2および3に示す。図2に示す積層型極板群10は、図1に示す積層型極板群10と同じ構造を有するとともに、第1端子17aに接合されたPTC素子19を具備する。また、図3に示す積層型極板群10は、図1に示す積層型極板群10と同じ構造を有するとともに、積層型極板群10の最外部に積層して配置されたPTC素子19を具備する。

上記のような極板群は、多くの場合、電解液とともに所定のケースに収容して用いられる。

電解液は、電池の種類に応じて異なるが、リチウムイオン二次電池の場合には、非水溶媒にリチウム塩を溶解させて調製した電解液が用いられる。

ケースの形状、材質などは特に限定されない。

次に、上記のような積層型極板群の製造法の一例について、図4を参照しながら説明する。

#### (イ) 第1電極の作製

まず、所望数の集電体シートを与え得る大きさの樹脂シート21aを準備する。次いで、樹脂シート21aの両面の同じ位置に、複数の所定の形状パターンの導電層を設ける。例えば、所定形状の導電層を、図4に示すように複数行、複数列に樹脂シート上に形成する。このような導電層は、例えば、樹脂シートにマトリックス状の開口部を有するマスクを被せ、開口部から露出する樹脂シート部分に金属を蒸着させることに

より、得ることができる。

ここでは、1つの導電層を2つの集電体シートに跨るように形成する場合について説明する。すなわち、2n個の集電体シートを与える得る大きさの樹脂シートを用いる場合、樹脂シートの片面あたり、n個の導電層が形成される。

次に、各導電層の上に、第1電極合剤層22aを2つずつ形成する。2つの第1電極合剤層22aの間には、合剤を有さない導電層の露出部23aを残しておく。

第1電極合剤層22aは、第1電極合剤からなるペーストを、導電層の中央部を除く全面に塗工することにより形成される。塗工方法は特に限定されないが、スクリーン印刷、パターン塗工などを採用することが好ましい。このとき合剤からなるペーストが塗工されなかった導電層の露出部は、極板群の構成後には、第1端子との接続部24aとなる。

なお、図4には、3行3列の電極合剤層が描かれているが、通常はより大きな集電体シート上に、より多くの導電層と電極合剤層が形成される。

第1電極合剤は、第1電極の活物質、導電材、結着剤などを、分散媒と混合することにより調製される。

その後、ペーストの塗膜を乾燥し、乾燥後の塗膜をローラで圧延して、合剤密度が高められる。

ここで、第1電極がリチウムイオン二次電池の正極である場合、活物質としては、例えば、リチウム含有遷移金属酸化物を好ましく用いることができる。リチウム含有遷移金属酸化物としては、例えば、

$Li_xCoO_2$ 、 $Li_xNiO_2$ 、 $Li_xMnO_2$ 、 $Li_xCo_yNi_{1-y}O_2$ 、  
 $Li_xCo_xV_{1-x}O_2$ 、 $Li_xNi_{1-y}M_yO_2$  (M=Ti、V、Mn、Fe)、 $Li_xCo_aNi_bM_cO_2$  (M=Ti、Mn、Al、Mg、Fe)、

$Zr$ )、 $Li_xMn_2O_4$ 、 $Li_xMn_{2(1-y)}M_{2y}O_4$  ( $M = Na$ 、 $Mg$ 、 $Sc$ 、 $Y$ 、 $Fe$ 、 $Co$ 、 $Ni$ 、 $Ti$ 、 $Zr$ 、 $Cu$ 、 $Zn$ 、 $Al$ 、 $Pb$ 、 $Sb$ )などを挙げることができる。

ただし、 $x$  値は電池の充放電により、 $0 \leq x \leq 1.2$  の範囲で変化する。また、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $0.9 \leq f \leq 0.98$ 、 $1.9 \leq z \leq 2.3$ 、 $a + b + c = 1$ 、 $0 \leq a \leq 1$ 、 $0 \leq b \leq 1$ 、 $0 \leq c < 1$  である。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

第1電極がリチウムイオン二次電池の負極である場合、活物質としては、例えば、リチウム、リチウム合金、金属間化合物、炭素材料、リチウムイオンを吸蔵・放出可能な有機化合物や無機化合物、金属錯体、有機高分子化合物などを好ましく用いることができる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。炭素材料としては、コークス、熱分解炭素、天然黒鉛、人造黒鉛、メソカーボンマイクロピーズ、黒鉛化メソフェーズ小球体、気相成長炭素、ガラス状炭素、炭素繊維（ポリアクリロニトリル系、ピッチ系、セルロース系、気相成長系）、不定形炭素、有機化合物焼成体などが挙げられる。これらのうちでは、特に、天然黒鉛や人造黒鉛が好ましい。

導電材には、例えば、アセチレンブラックなどのカーボンブラック、黒鉛などが用いられる。また、結着剤には、例えば、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレンなどのフッ素樹脂、アクリル系樹脂、スチレンブタジエンゴム、エチレンプロピレンターポリマーなどを用いることができる。

次に、極板群を構成した場合に第2集電体シートの導電層の露出部と隣接することになる第1電極合剤層の周縁部に沿って、絶縁材料を塗工する。ここでもパターン塗工を行うことが好ましい。第1電極合剤層の周縁部のその他の部分にも、絶縁材料を被覆してもよいが、第1集電体

シートの導電層の露出部の全体が覆われないようにする。図1のような極板群を得る場合には、第1電極合剤層の周縁部のうち、少なくとも導電層の露出部側の反対側に、絶縁材料を塗工する。

なお、絶縁材料の塗工は必ずしも必要ではなく、任意に行えばよい。

ここで塗工した絶縁樹脂は、極板群において、第1絶縁材料部を形成する。

#### (口) 第2電極の作製

両面に第2電極合剤層を有する第2電極は、第1電極と同様の方法で作製することができる。すなわち、所望数の集電体シートを与え得る大きさの樹脂シート21bの両面の同じ位置に、複数の所定の形状パターンの導電層を設け、各導電層の上に、第2電極合剤層22bを2つずつ形成する。2つの第2電極合剤層の間には、合剤を有さない導電層の露出部23bを残しておく。このとき合剤からなるペーストが塗工されなかつた導電層の露出部は、極板群の構成後においては、第2端子との接続部24bとなる。

また、片面だけに第2電極合剤層を有する第2電極についても、他方の面に導電層、第2電極合剤層および絶縁材料を設けないこと以外、上記と同様の方法で作製することができる。

#### (ハ) PTC素子の作製

本発明におけるPTC素子は、第1金属板および第2金属板で導電性シートを挟持することによって構成されている。導電性シートは、ポリマー材料のマトリックスと導電性フィラーとを含む。

ここで、前記ポリマー材料としては、種々のものを用いることができるが、例えば示差走査熱量解析(DSC)により測定した結晶化度が少なくとも10%の結晶性ポリマーを用いるのが好ましい。結晶化度は、好ましくは30%以上、さらに好ましくは50%以上である。

かかるポリマー材料としては、例えば低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレンおよびポリプロピレンなどのポリオレフィン、エチレンとプロピレンのコポリマーなどのオレフィン系共重合体、ポリアミド、ポリエステル、フッ素系ポリマー、ならびにこれらの変性物などが挙げられる。これらのなかでもポリオレフィンが好ましく、ポリエチレンがより好ましく、さらに高密度ポリエチレンが好ましい。なお、ポリマー材料のマトリックスは、複数のポリマー材料で構成してもよい。

前記ポリマー材料とともに導電性シートを構成する導電性フィラーとしては、NiもしくはCuなどの金属フィラー、グラファイト、ケッテンブラックもしくはアセチレンブラックなどのカーボンブラックもしくはグラッシーカーボンなどの炭素系の導電性フィラー、炭素繊維もしくは金属繊維などの導電性繊維、またはこれらの混合物などが挙げられる。

これらのなかでも、グラッシーカーボンからなる導電性フィラーが好ましい。そのなかでも、特に、球状フェノール樹脂を不活性雰囲気中、1000°C以上の温度で焼成して得られる粒状グラッシーカーボンがより好ましい。

本発明で用いる導電性フィラーの平均粒径は1～50μmが好ましく、5～20μmがより好ましい。平均粒径1μm未満の場合は、ピーク時の比抵抗が小さくなる傾向にあり、一方、50μmより大きい場合は、粒子間で火花が発生し易くなるからである。

次に、本発明において用いる金属板としては、例えば金、銀、銅、アルミニウム、ニッケル、ステンレス鋼、鉄、鉄合金および銅合金などの金属板が挙げられる。これらのなかでも、特に、ニッケル、銅、アルミニウムおよびステンレス鋼が好ましい。また、表面に異種金属をメッキ

しても構わない。熱圧着時における酸化により抵抗が上昇しにくいニッケル箔またはニッケルメッキ箔を使用することがより好ましい。

導電性シートを構成するポリマー材料と導電性フィラーの混合比は、重量比で 20 : 80 ~ 80 : 20 が好ましく、30 : 70 ~ 70 : 30 がより好ましい。ポリマー材料が 20 重量% 未満では、導電性シートの強度が弱くなる傾向にあり、80 重量% を超えると十分な導電性が得られ難いことがあるからである。また、導電性シートには、本発明の効果を損なわない範囲で、アルミナ、水酸化アルミニウム、炭酸カルシウム、ケイ酸マグネシウム、タルクおよびガラスピーズなどの無機フィラー、酸化防止剤、および難燃剤などを添加することもできる。

本発明の PTC 素子においては、導電性シートと金属板とは、後述するように熱圧着によって接合することができるが、接着層を設けてもよい。

導電性シートと金属板との間に介在させる接着層を形成するバインダーとしては、例えばアクリル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、クロロブレンゴム、ニトリルゴム、エポキシフェノール、ブチラルフェノール、ニトリルフェノール、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸エステル共重合体、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-マレイン酸共重合体、エチレン-無水マレイン酸グラフト化共重合体、エチレン-メタクリル酸グリジル-酢酸ビニル三元共重合体、アイオノマー共重合体、および各種ポリマーアロイなどが挙げられる。

PTC 素子を作製するためには、まずポリマー材料と導電性フィラーとを、ニーダー、ロールミル、パンバリーミキサー、プラストミルまたは押出機などの溶融混練装置や、ヘンシェルミキサーなどのドライプレンド装置を用いて予備混合する。ついで、得られた混合物を加熱加圧成

形、押し出し成形または射出成形などの溶融成形法を用いて成形することにより導電性シートを製造する。

また、上記予備混合工程を経ることなく、溶融成形することにより一段階で導電性シートを製造することもできる。しかし、ポリマー材料と導電性フィラーとがより均一に混合された導電性シートを得るために、予備混合を行うことが好ましい。溶融成形（溶融混練を含む）時の成形温度としては、ポリマー材料の融点～融点+150℃が好ましく、融点+10℃～融点+100℃がより好ましい。融点より低い温度の場合は均一な混合ができない傾向にあり、融点+150℃より高い温度ではポリマー材料が劣化する傾向にあるからである。

次に、導電性シートと2枚の金属板とを熱圧着により接合する。このときの圧力および温度については、ポリマー材料の種類などに応じて、当業者が適宜選択することができる。

接着層を形成する場合は、例えばロールコーティング、刷毛塗り、へら塗り、スプレー、スクリーン印刷および加熱加圧成形などの方法が挙げられ、接着層とするバインダーの形態に合わせて任意に形成方法を選ぶことができる。例えば、バインダーがペースト状およびエマルジョン状の場合は、刷毛塗り、へら塗りおよびスクリーン印刷などの方法が挙げられる。

そして、接着層を形成した後、接着層が導電性シートと金属板の間に介在するようにして導電性シートの両面を金属板で挟み、次いで加熱加圧成形することにより導電性シートに金属板を接合すればよい。この際の温度および圧力についても、バインダーの種類などに応じて、当業者が適宜選択することができる。

本発明におけるPTC素子の大きさおよび厚さは、極板群の大きさ、規格、過電圧および過電流などによって異なるが、当業者であれば適宜

調整することができる。

## (二) 極板群の作製

作製された複数の第1電極からなる集合体と複数の第2電極からなる集合体とを、セパレータを介して積層する。このとき、第1電極の第1電極合剤層22aと第2電極の第2電極合剤層22bとが互いに対面するようにこれらを積層する。さらに、第1電極における導電層の露出部23aおよび絶縁材料が、それぞれ第2電極における絶縁材料および導電層の露出部23bと対面するように両極板を配置する。そして、両最外面に、片面だけに第2電極合剤層を有する一対の第2電極を配し、これらで内側の電極を挟持し、全体をプレスする。その結果、複数の極板スタックからなる集合体が得られる。

なお、セパレータには、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのオレフィン系ポリマーやガラス纖維などからなる織布や不織布を用いることができる。

また、固体電解質やゲル電解質をセパレータとして用いることもできる。

固体電解質には、例えば、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイドなどをマトリックス材料として用いることができる。

また、ゲル電解質としては、例えば、後述の非水電解液をポリマー材料からなるマトリックスに保持させたものを用いることができる。マトリックスを形成するポリマー材料には、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、ポリフッ化ビニリデン、フッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンとのコポリマーなどを用いることができる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。これらのうちでは、特に、フッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンとのコポリマー、ポリフッ化ビニリデンとポリエチレンオキサイドとの

混合物を用いることが好ましい。

次に、複数の極板スタックからなる集合体を、極板スタックごとに分割する。このとき、第1電極および第2電極は、図4に示す矢印方向に沿って切断される。導電層の露出部に対応する集電体シートの切断部は、端子との接続部24a、24bとなり、その反対側の樹脂シートの露出部に対応する切断部25a、25bは絶縁部となる。

ここで、従来から一般的に用いられている金属箔からなる集電体の場合、切断時に生じる金属バリが問題となる。金属バリは、セパレータを突き破り、内部短絡を引き起こす大きな原因となるからである。従って、金属バリの発生を防ぐことが重要となるが、金属バリを生じることなく金属箔を切断することは著しく困難である。

一方、樹脂シートからなる集電体シートを用いる場合、切断面のほとんどが樹脂で占められているため、金属バリを生じることがない。従って、電気化学素子の信頼性を大幅に向上させることができる。

次に、第1集電体シートの導電層の露出部と第2集電体シートの絶縁部とが交互に配列する側面を、金属で被覆する。例えば、溶融もしくは半溶融状態の金属微粒子を前記側面に吹き付けることにより、前記側面を金属で被覆することができる。前記側面において、第2電極の端面には絶縁材料が塗工されているため、金属被膜と第2電極との短絡は起こらない。こうして形成された金属被膜は、第1集電体シートの導電層の露出部とだけ電気的に接続される。

第2集電体シートの導電層の露出部と第1集電体シートの絶縁部とが交互に配列する側面についても、上記と同様に金属で被覆する。

ここで、端子が正極端子となる場合には、上記金属微粒子としてアルミニウム粉末を用いることが好ましい。また、端子が負極端子となる場合には、上記金属微粒子として銅粉末を用いることが好ましい。

第1集電体シートの導電層と電気的に接続された金属の被膜および第2集電体シートの導電層と電気的に接続された金属の被膜は、それぞれ第1端子および第2端子として機能する。

一方、端子を有さない極板群の側面は、そのままの状態でもよいが、できれば多孔質な絶縁材料で被覆することが好ましい。

図5に示されるような複数の第1電極からなる集合体と複数の第2電極からなる集合体を用いて、極板群の集合体を得ることもできる。

このような第1電極からなる集合体を得る場合、所望数の集電体シートを与え得る大きさの樹脂シート31aの両面の同じ位置に、複数行の帯状の導電層を形成する。このような導電層は、例えば、樹脂シートに帯状の開口部を有するマスクを被せ、開口部から露出する樹脂シート部分に金属を蒸着させることにより、得られる。ここでも、1つの帯状導電層を2つの帯状集電体シートに跨るように形成する。すなわち、2n個の帯状集電体シートを与え得る大きさの樹脂シートを用いる場合、樹脂シートの片面あたり、n個の帯状導電層を形成する。

次に、各帯状導電層の上に、帯状の第1電極合剤層32aを2つずつ形成する。2つの帯状第1電極合剤層32aの間には、合剤を有さない導電層の露出部33aを残しておく。帯状の第1電極合剤層32aは、上記と同様の第1電極合剤からなるペーストを、導電層の中央部を除く全面に塗工することにより形成される。塗工方法は積層型極板群の場合と同様である。このときペーストが塗工されなかった導電層の露出部33aは、第1端子との接続部34aとなる。

また、第2電極からなる集合体を得る場合、所望数の集電体シートを与え得る大きさの樹脂シート31bの両面の同じ位置に、複数行の帯状の導電層を設け、各導電層の上に、帯状の第2電極合剤層32bを2つずつ形成する。2つの帯状の第2電極合剤層の間には、合剤を有さない

導電層の露出部 33b を残しておく。このとき合剤からなるペーストが塗工されなかった導電層の露出部は、極板群の構成後には、第 2 端子との接続部 34b となる。

このような極板群の集合体を、図 5 に示す矢印方向に沿って、極板スタックごとに分割すると、導電層の露出部に対応する集電体シートの切断部は、端子との接続部 34a、34b となる。そして、その反対側の樹脂シートの露出部に対応する切断部 35a、35b は絶縁部となり、他の切断部においては合剤の断面が露出することになる。この場合、合剤の断面が露出する極板群の側面は、多孔質な絶縁材料で封止することが好ましい。

そして、最終的に、図 2 および 3 に示す位置に、PTC 素子 19 を接合する。この接合は、PTC 素子 19 がいずれかの端子に直列に繋がれるようになります。例えば、PTC 素子そのものの作製において上述した接着層などを用いることによって行うことができる。

得られた極板群は、必要に応じて所定形状のケースに所定の電解液とともに収容される。ケースには、例えば、ステンレス鋼板、アルミニウム板などを所定形状に加工したもの、両面に樹脂被膜を有するアルミニウム箔（アルミニウムラミネートシート）、樹脂ケースなどが用いられる。

電気化学素子が、例えばリチウムイオン二次電池の場合、電解液には、非水溶媒にリチウム塩を溶解させたものが用いられる。電解液におけるリチウム塩濃度は、例えば 0.5 ~ 1.5 mol/L とすることが好ましい。

非水溶媒には、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネートなどの環状カーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネ

ート、エチルプロピルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、メチルイソプロピルカーボネート、ジプロピルカーボネートなどの非環状カーボネート、蟻酸メチル、酢酸メチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチルなどの脂肪族カルボン酸エステル、 $\gamma$ -アブチロラクトン、 $\gamma$ -バレロラクトンなどの $\gamma$ -ラクトン、1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタン、エトキシメトキシエタンなどの非環状エーテル、テトラヒドロフラン、2-メチル-テトラヒドロフランなどの環状エーテル、ジメチルスルホキシド、1, 3-ジオキソラン、リン酸トリメチル、リン酸トリエチル、リン酸トリオクチルなどのアルキルリン酸エ斯特ルやそれらのフッ化物などを用いることができる。これらは複数種を組み合わせて用いることが好ましい。特に、環状カーボネートと非環状カーボネートを含む混合物、環状カーボネートと非環状カーボネートと脂肪族カルボン酸エ斯特ルを含む混合物などが好ましい。

リチウム塩には、LiPF<sub>6</sub>、LiBF<sub>4</sub>、LiClO<sub>4</sub>、LiAlCl<sub>4</sub>、LiSbF<sub>6</sub>、LiSCN、LiCl、LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>、LiCF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>、LiAsF<sub>6</sub>、LiN(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>、Li<sub>2</sub>B<sub>10</sub>C<sub>11</sub>、LiN(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>、LiPF<sub>3</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、LiPF<sub>3</sub>(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>などを用いることができる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよいが、少なくともLiPF<sub>6</sub>を用いることが好ましい。

上記のような製造法によれば、例えば、縦1~300mm、幅1~300mm、厚さ0.01~20mmの範囲であれば、任意の大きさの極板群を効率よく製造することができる。

次に、図6に示すような捲回型極板群の製造法の一例について説明する。なお、図6は、第1電極を中心に描かれた捲回型極板群の部分的な概念図であり、更にPTC素子、外周側の合剤層および極板等は省略さ

れている。

そして、図7に、PTC素子43を含む捲回型極板群の概念図を示す。図7に示すように、円板状のPTC素子43が、捲回型極板群の一方の底面にある第2端子42に貼付されて配置されている。このPTC素子43も、導電性シート43cを第1金属板43aおよび第2金属板43bで挟持することによって構成されている。

#### (イ) 第1電極の作製

捲回型極板群に用いる第1電極は、帯状の形状を有すること以外、積層型極板群に用いる第1電極と同様の構造を有する。従って、第1電極の製造法は積層型の場合とほぼ同様である。

例えば、図5に示したのと同様の第1電極からなる集合体を作製する。次に、上記と同様に、第1電極合剤層の周縁部のうち、少なくとも導電層の露出部側の反対側に、絶縁材料を塗工する。この部分は、極板群において、第2集電体シートの導電層の露出部と隣接することになる。

#### (ロ) 第2電極の作製

ここでも、図5に示したのと同様の第2電極からなる集合体を作製する。

#### (ハ) PTC素子の作製

ここでは、上述と同様の方法によって円板状のPTC素子を作製する。

#### (二) 極板群の作製

第1電極からなる集合体と第2電極からなる集合体とを、セパレータ40を介して捲回する。このとき、帯状の第1電極合剤層32aと第2電極合剤層32bとが互いに対面するように電極を配置する。また、第1電極における導電層の露出部および絶縁材料が、それぞれ第2電極における絶縁材料および導電層の露出部と対面するように両極板を配置する。その結果、交互に逆向きに配列した複数の捲回型極板群からなる長

尺筒状の集合体が得られる。

次に、長尺筒状の集合体を、極板群ごとに分割する。このような極板群の一方の側面（底面）には、第1集電体シートの導電層の露出部と第2集電体シートの絶縁部とが交互に、同心円状に配列している。また、他方の側面（底面）には、第2集電体シートの導電層の露出部と第1集電体シートの絶縁部とが交互に、同心円状に配列している。

そこで、第1集電体シートの導電層の露出部が配列している底面および第2集電体シートの導電層の露出部が配列している底面を、上記と同様に、それぞれ金属で被覆することにより、第1端子41および第2端子42を形成することができる。また、第1端子側では、第2電極の端面に絶縁材料が塗工されているため、金属の被膜と第2電極との短絡は起こらない。また、第2端子側では、第1電極の端面に絶縁材料が塗工されているため、金属の被膜と第1電極との短絡は起こらない。

### 実施例 1

本実施例では、以下の要領で積層型のリチウムイオン二次電池を作製した。

#### （イ）第1電極の作製

まず、横198mm、縦282mm、厚さ7μmのポリエチレンテレフタレート（以下、P E Tという）のシートを準備した。次いで、マトリックス状の開口部を有するマスクを用いて、P E Tシートの両面の同じ位置に、3行6列に配列する複数の矩形（65mm×46mm）の銅の蒸着膜を形成した。銅の蒸着膜の厚さは、0.1μmとした。

次に、活物質の球状黒鉛（黒鉛化メソフェーズ小球体）100重量部と、結着剤のスチレンプタジエンゴム3重量部と、分散媒である適量のカルボキシメチルセルロース水溶液とを混合することにより、第1電極

合剤からなるペーストを調製した。

そして、ペーストを各蒸着膜の中央部を除く全面に塗工した。その結果、各蒸着膜の上に、32 mm × 46 mmの第1電極合剤層が2つずつ形成された。2つの第1電極合剤層の間には、幅1 mmの溝状に、合剤を有さない銅の蒸着膜の露出部を残した。

その後、ペーストの塗膜を乾燥し、乾燥後の塗膜を厚さ70 μmになるまでローラで圧延した。

次に、第1電極合剤層の周縁部のうち、蒸着膜の露出部に隣接する部分の反対側の部分に、絶縁材料として、幅0.3 mmのポリフッ化ビニリデンを塗工した。こうして、両面に6行6列の第1電極合剤層を有する第1電極の集合体を得た。

#### (口) 第2電極の作製

まず、両面に第2電極合剤層を有する第2電極を作製した。

横198 mm、縦282 mm、厚さ7 μmのPETシートを準備した。次いで、マトリックス状の開口部を有するマスクを用いて、PETシートの両面の同じ位置に、3行6列に配列する複数の矩形(64 mm × 45 mm)のアルミニウムの蒸着膜を形成した。A1蒸着膜の厚さは、0.1 μmとした。

次に、活物質のコバルト酸リチウム(LiCoO<sub>2</sub>)100重量部と、導電材のアセチレンブラック3重量部と、結着剤のポリフッ化ビニリデン7重量部と、分散媒である適量のカルボキシメチルセルロース水溶液とを混合することにより、第2電極合剤からなるペーストを調製した。

そして、ペーストを各蒸着膜の中央部を除く全面に塗工した。その結果、各蒸着膜の上に、31 mm × 45 mmの第2電極合剤層が2つずつ形成された。2つの第2電極合剤層の間には、幅2 mmの溝状に、合剤を有さないA1の蒸着膜の露出部を残した。

その後、ペーストの塗膜を乾燥し、乾燥後の塗膜を厚さ 70 μm になるまでローラで圧延した。

次に、第 2 電極合剤層の周縁部のうち、蒸着膜の露出部に隣接する部分の反対側の部分に、絶縁材料として、幅 0.3 mm のポリフッ化ビニリデンを塗工した。こうして、両面に 6 行 6 列の第 2 電極合剤層を有する第 2 電極の集合体を得た。

一方、片面だけに第 2 電極合剤層を有する第 2 電極についても、他方の面に導電層、第 2 電極合剤層および絶縁材料を設けないこと以外、上記と同様の方法で作製した。

#### (八) P T C 素子の作製

ポリマー材料である高密度ポリエチレン（熱変形温度 48 °C）80 重量部およびケッテンブラック（吸油量 1200 ml / 100 g）20 重量部を混合し、厚さ 50 μm のシート状に押出成形して、導電性シートを得た。

ついで、導電性シートの両面に、厚さ約 25 μm のニッケル薄板を熱圧着により接合し、P T C 素子を得た。

#### (二) 極板群の作製

まず、両面に第 1 電極合剤層を有する第 1 電極からなる集合体 2 つで、両面に第 2 電極合剤層を有する第 2 電極からなる集合体 1 つを、セパレータを介して挟持した。このとき、第 1 電極合剤層と第 2 電極合剤層とが互いに対面するように、両極板を配置した。また、第 1 電極における蒸着膜の露出部およびポリフッ化ビニリデンが、それぞれ第 2 電極におけるポリフッ化ビニリデンおよび蒸着膜の露出部と対面するように、両極板を配置した。そして、両最外面に、片面だけに第 2 電極合剤層を有する一対の第 2 電極を配し、これらで内側の電極を挟持し、全体をプレスした。その結果、複数の極板スタックからなる集合体が得られた。

次に、切断位置を、第1電極における蒸着膜の露出部の中心、第2電極における蒸着膜の露出部の中心に対応させて、複数の極板スタックからなる集合体を極板スタック毎に分割した。その結果、一連の塗工・積層工程により、一度に36個もの極板スタックを得ることができた。

第1集電体シートの銅の蒸着膜の露出部と第2集電体シートのP E T樹脂部とが交互に配列する側面に、半溶融状態の銅微粒子を吹き付けた。その結果、前記側面に、厚さ0.5mmの銅膜が形成された。このとき、銅の蒸着膜の露出部が、銅膜の内部に深さ0.2mmまで食い込んでいた。この銅膜は、そのまま負極端子として用いることができる。

次に、第2集電体シートのA1の蒸着膜の露出部と第1集電体シートのP E T樹脂部とが交互に配列する側面に、半溶融状態のアルミニウム微粒子を吹き付けた。その結果、前記側面に、厚さ0.5mmのアルミニウム膜が形成された。このとき、A1の蒸着膜の露出部が、アルミニウム膜の内部に深さ0.2mmまで食い込んでいた。このアルミニウム膜は、そのまま正極端子として用いることができる。最後に、前記集合体の側面に形成された銅膜に、上述のようにして作製したP T C素子の接合素子を、スポット溶接により接合した。

こうして得られた極板群の銅膜と、アルミニウム膜とに、それぞれリード線を接続し、外部の充放電装置を用いて、充放電試験を行った。

ここで用いた電解液は、エチレンカーボネート（E C）とエチルメチルカーボネート（E M C）とを体積比30:70で混合した混合溶媒に、 $\text{LiPF}_6$ を1モル/Lの濃度で溶解して調製した。

#### [評価]

充放電は、20°C霧囲気中で行った。

充電および放電は、それぞれ電極面積に対して2.5mA/cm<sup>2</sup>の電流モードで行った。充電終止電圧は4.2Vとした。放電終止電圧は

3. 0 Vとした。上記条件によって得られた電気容量は 900 mAh であった。

なお、比較として、従来から用いられている銅箔からなる芯材を用いて負極を作製し、アルミニウム箔からなる芯材を用いて正極を作製した。この場合、同様の容量の電池を得るためにには、電池の容積が実施例 1 のリチウムイオン二次電池の 1.2 倍となった。このことから、本発明によれば、電気化学素子の容量あたりのエネルギー密度を、従来よりも高められることが明らかとなった。

また、実施例 1 のリチウムイオン二次電池を落下させて機械的衝撃を与えて、内部短絡に由来する電圧降下などの異常は認められなかった。

次に、PTC 素子の効果を確認すべく、過充電試験および外部短絡試験を行った。本発明に係る電気化学素子においては、極板群の近傍に PTC 素子が設けられている。このため、電気化学素子の異常発熱を効果的に感知して回路を遮断し、電気化学素子の安全性を高めることができた。

#### 産業上の利用の可能性

上述のように、本発明によれば、正極端子や負極端子の構造が簡略であり、集電タブや集電リードを用いる必要はないため、小型でも高い電気容量を有し、信頼性の高い電気化学素子を提供することができる。そして、本発明によれば、同時に複数の電気化学素子を効率的に製造することができる。このような電気化学素子を含む非水電解液二次電池を用いることにより、信頼性の高い携帯電話、携帯情報端末機器、カムコーダ、パーソナルコンピュータ、PDA、携帯音響機器、電気自動車、コードレペリング用電源などの機器を提供することが可能となる。

## 請 求 の 範 囲

1. (a) 少なくとも 1 つの第 1 電極、(b) 少なくとも 1 つの第 2 電極、および (c) 第 1 電極と第 2 電極との間に介在するセパレータからなる極板群を有する電気化学素子であって、

前記極板群が P T C 素子を具備することを特徴とする電気化学素子。

2. 前記第 1 電極 (a) は、導電部と絶縁部とを有する第 1 集電体シートおよびこれに担持された少なくとも 1 つの第 1 電極合剤層からなり、

前記第 2 電極 (b) は、導電部と絶縁部とを有する第 2 集電体シートおよびこれに担持された少なくとも 1 つの第 2 電極合剤層からなる請求の範囲第 1 項記載の電気化学素子。

3. 前記極板群が、前記第 1 電極、前記第 2 電極および前記セパレータを積層して得られる積層型極板群である請求の範囲第 1 または 2 項記載の電気化学素子。

4. 前記第 1 集電体シートの導電部が前記積層型極板群の第 1 側面において第 1 端子と接続され、前記第 2 集電体シートの導電部が前記積層型極板群の第 2 側面において第 2 端子と接続され、前記第 1 集電体シートの絶縁部が前記第 2 側面に配され、前記第 2 集電体シートの絶縁部が前記第 1 側面に配されている請求の範囲第 3 項記載の電気化学素子。

5. 前記 P T C 素子がシート状である請求の範囲第 3 または 4 項記載の電気化学素子。

6. 前記 P T C 素子が、前記第 1 側面または前記第 2 側面に配置されている請求の範囲第 3 ~ 5 項のいずれかに記載の電気化学素子。

7. 前記 P T C 素子が、前記積層型極板群において、前記第一の電極、前記第 2 電極および前記セパレータに平行に配置されている請求の範囲第 3 ~ 5 項のいずれかに記載の電気化学素子。

8. 前記第1側面および前記第2側面以外の前記積層型極板群の側面に、前記第1集電体シートの絶縁部および前記第2集電体シートの絶縁部が配されている請求の範囲第3項記載の電気化学素子。

9. 前記積層型極板群が、前記第1側面および前記第2側面以外に、前記第1集電体シートの絶縁部および／または前記第2集電体シートの絶縁部が配されている側面を有する請求の範囲第3項記載の電気化学素子。

10. 前記第1側面と前記第2側面とが、互いに前記積層型極板群の反対側に位置する請求項の範囲第3項記載の電気化学素子。

11. 前記第1端子と前記第1側面との間に、前記第1端子と前記第2電極とを絶縁するための第1絶縁材料部が設けられており、前記第2端子と前記第2側面との間に、前記第2端子と前記第1電極とを絶縁するための第2絶縁材料部が設けられている請求の範囲第3項記載の電気化学素子。

12. 前記極板群が、前記第1電極、前記第2電極および前記セパレータを積層して捲回して得られる捲回型極板群である請求の範囲第1または2項記載の電気化学素子。

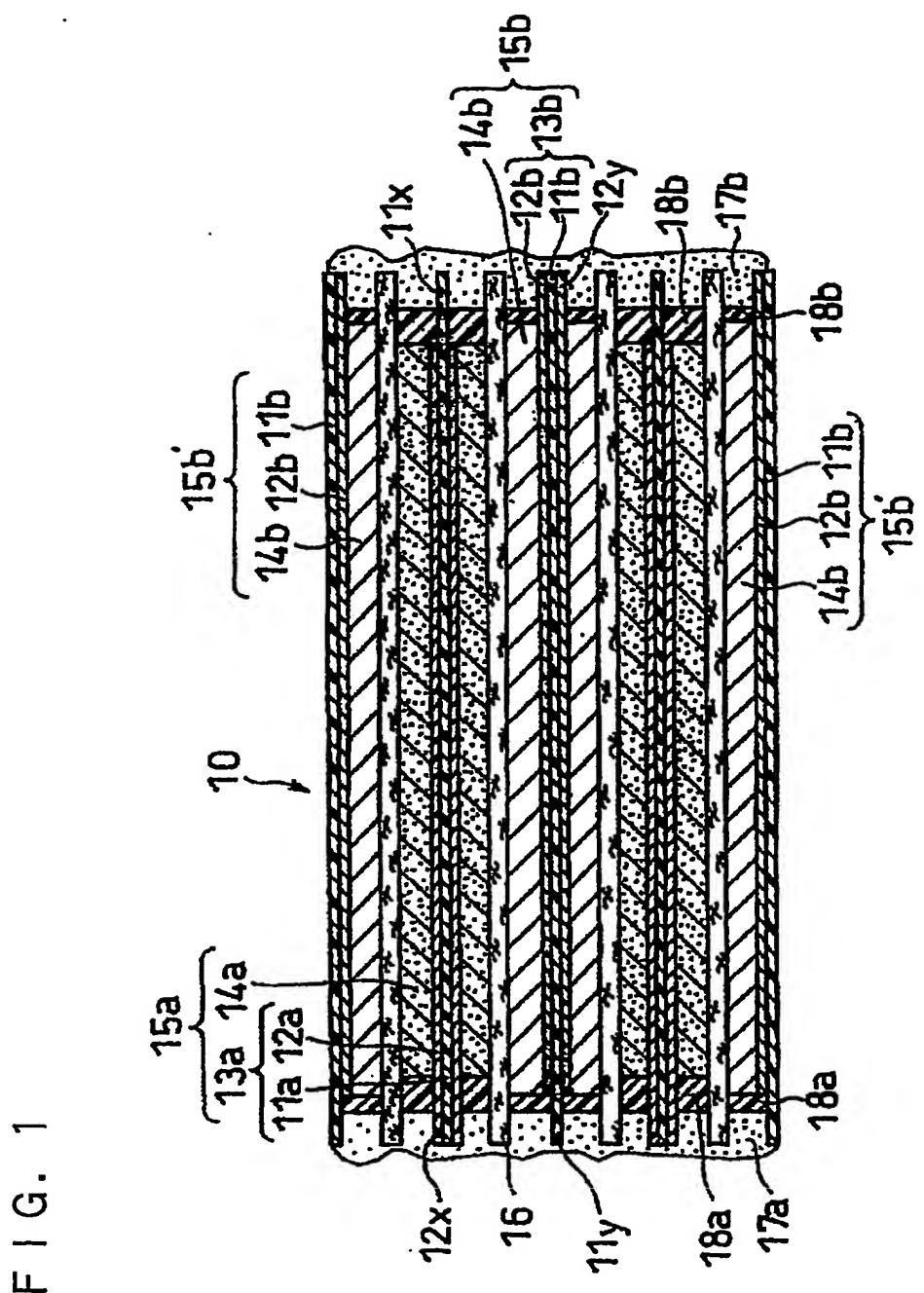
13. 前記第1集電体シートの導電部が前記捲回型極板群の第1底面において第1端子と接続され、前記第2集電体シートの導電部が前記捲回型極板群の第2底面において第2端子と接続され、前記第1集電体シートの絶縁部が前記第2底面に配され、前記第2集電体シートの絶縁部が前記第1底面に配されている請求の範囲第12項記載の電気化学素子。

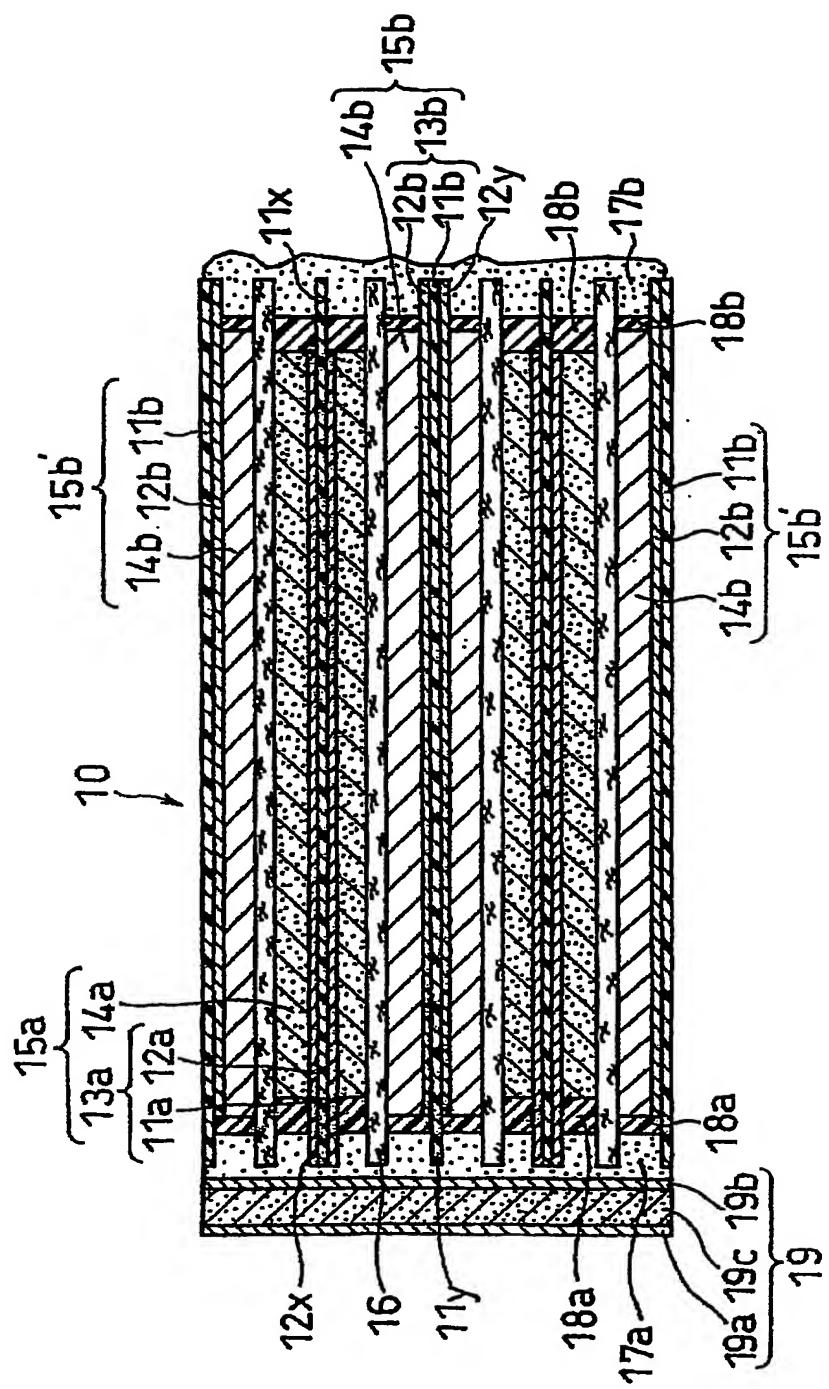
14. 前記PTC素子が平板状または円板状である請求の範囲第12または13項記載の電気化学素子。

15. 前記PTC素子が、前記第1底面または前記第2底面に配置されている請求の範囲第12～14項のいずれかに記載の電気化学素子。

16. 前記第1端子と前記第1底面との間に、前記第1端子と前記第2

電極とを絶縁するための第1絶縁材料部が設けられており、前記第2端子と前記第2底面との間に、前記第2端子と前記第1電極とを絶縁するための第2絶縁材料部が設けられている請求の範囲第12項記載の電気化学素子。





I G. 2

3/6

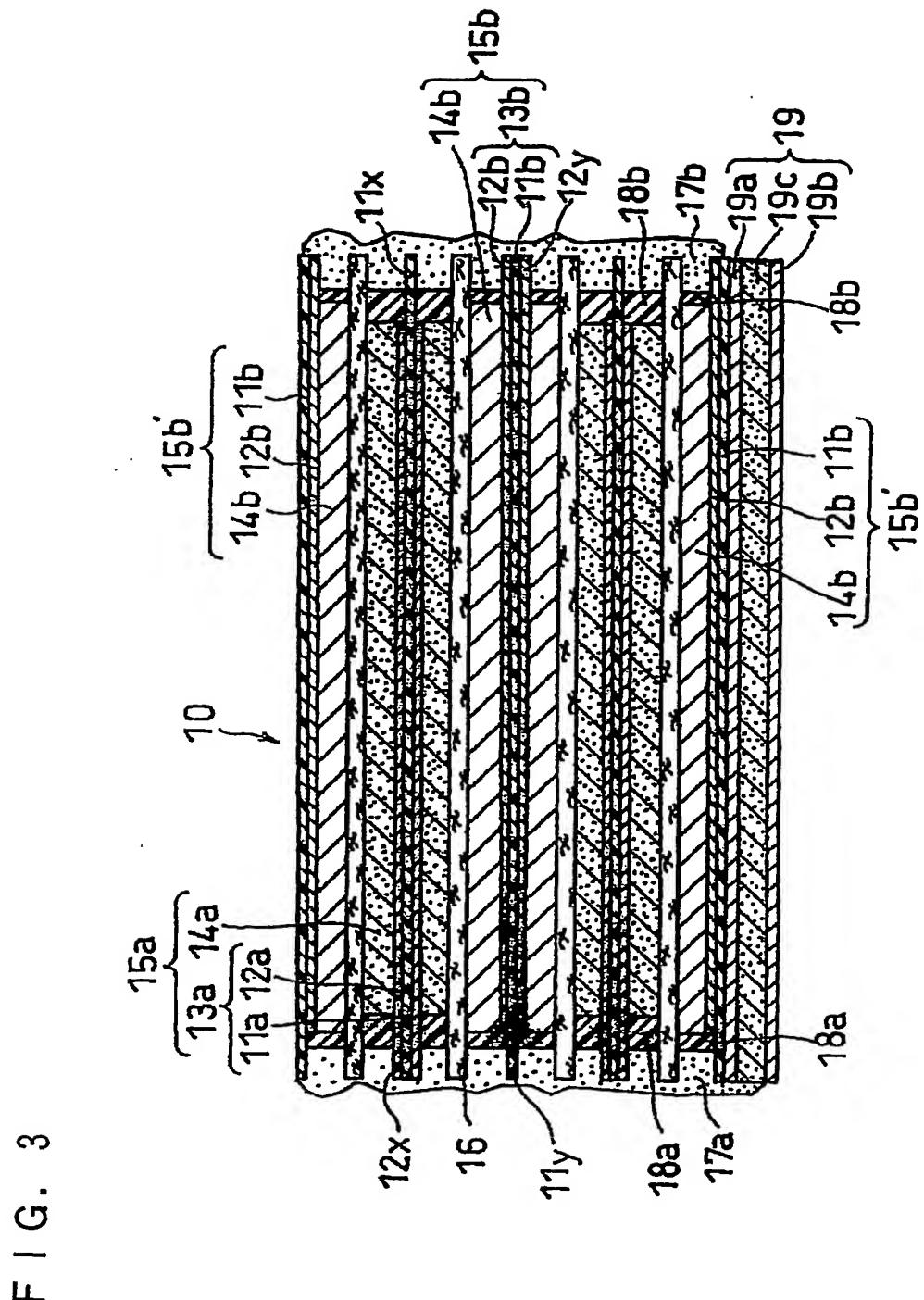


FIG. 4

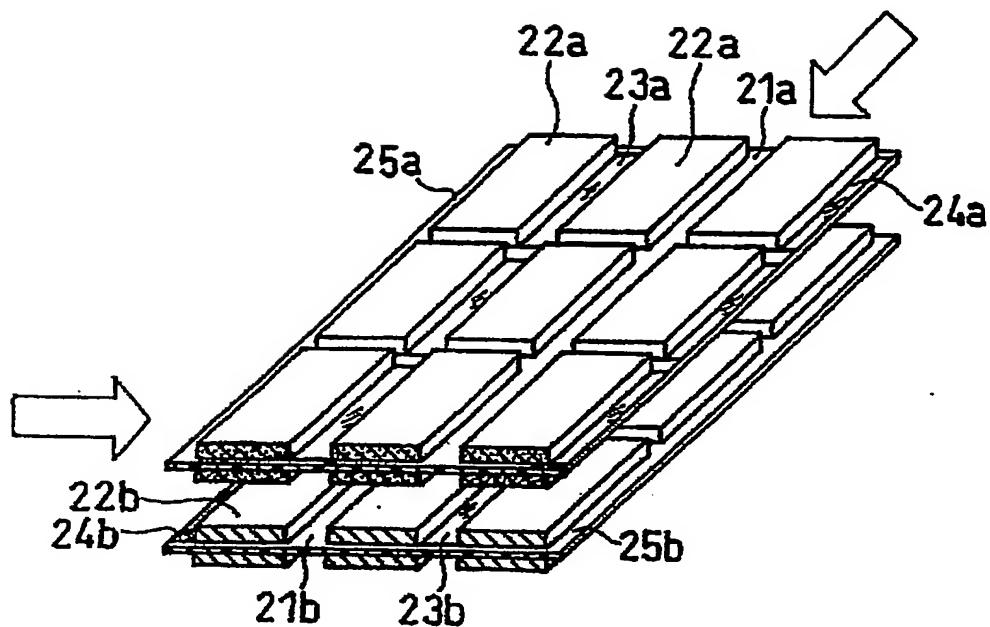
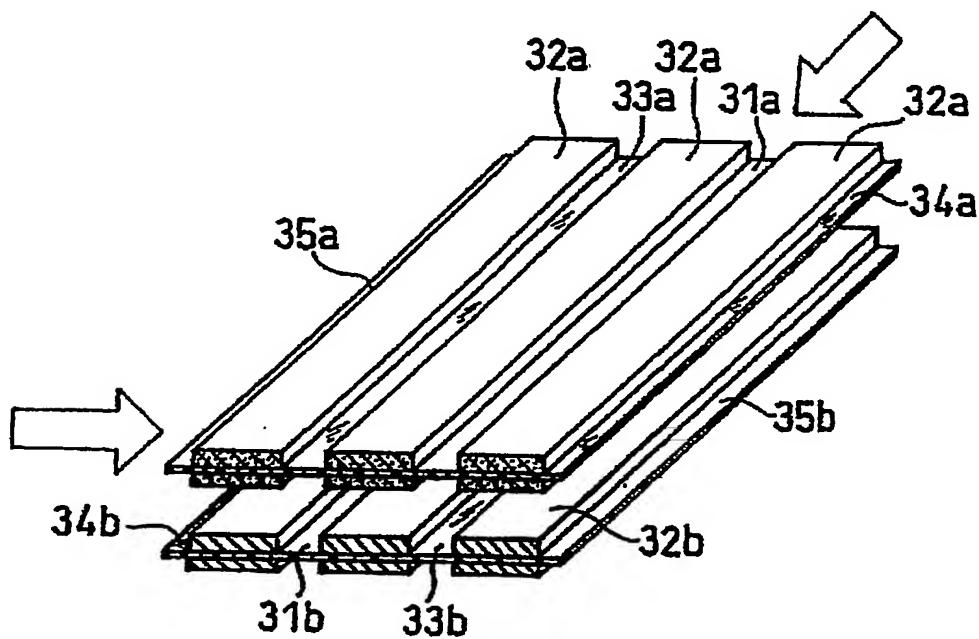


FIG. 5



5/6

F I G. 6

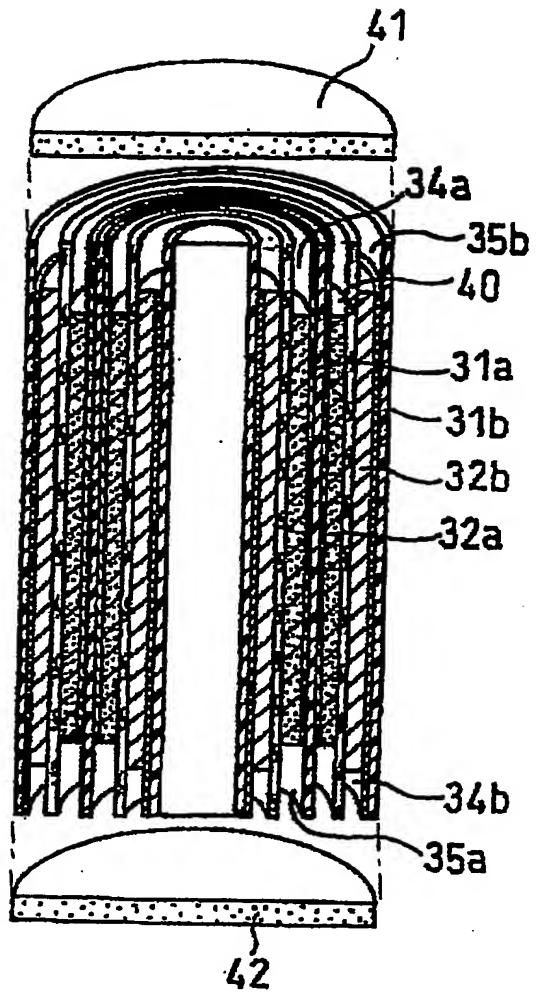
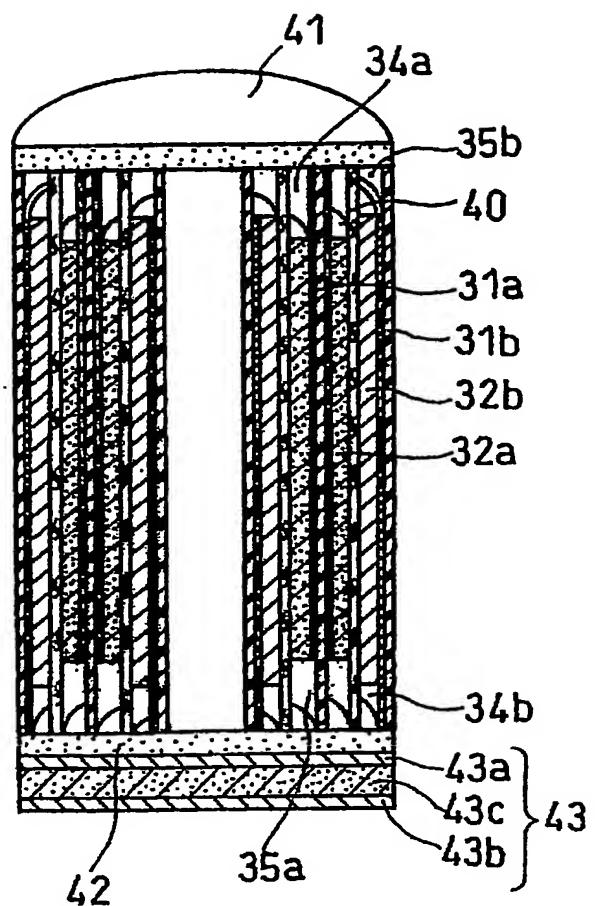


FIG. 7



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/15757

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl' H01M2/34, H01M4/02, H01M10/40

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl' H01M2/34, H01M4/02, H01M10/40

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	WO 95/31836 A (COMMUNICATIONS RESEARCH, INC.), 23 November, 1995 (23.11.95), Fig. 11 & JP 9-506208 A Fig. 11	1-3, 5-7, 10, 12, 14, 15 4, 8, 9, 11, 13, 16
X A	JP 6-20677 A (Toshiba Battery Co., Ltd.), 28 January, 1994 (28.01.94), Full text (Family: none)	1-3, 5-7, 10, 12, 14, 15 4, 8, 9, 11, 13, 16

Further documents are listed in the continuation of Box C.  See patent family annex.

Special categories of cited documents:	
"A"	document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E"	earlier document but published on or after the international filing date
"L"	document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O"	document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P"	document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T"	later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&"	document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 25 February, 2004 (25.02.04)	Date of mailing of the international search report 09 March, 2004 (09.03.04)
---	---

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
--	--------------------

Facsimile No.	Telephone No.
---------------	---------------

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/15757

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	Microfilm of the specification and drawings annexed to the request of Japanese Utility Model Application No. 55631/1983 (Laid-open No. 161266/1984) (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 29 October, 1984 (29.10.84), Full text (Family: none)	1-3, 5-7, 10, 12, 14, 15
X	JP 9-306548 A (Toshiba Corp.), 28 November, 1997 (28.11.97), Fig. 4 (Family: none)	1-3, 5-7, 10, 12, 14, 15
X	JP 2000-67847 A (Hitachi, Ltd.), 03 March, 2000 (03.03.00), Full text (Family: none)	1-3, 7, 10, 12
X	JP 8-96792 A (Mitsubishi Cable Industries, Ltd.), 12 April, 1996 (12.04.96), Figs. 1 to 3 (Family: none)	1-3, 5-7, 10, 14, 15
X	EP 1035604 A (MITSUBISHI DENKI KABUSHIKI KAISHA), 13 September, 2000 (13.09.00), Figs. 1, 9 & WO 99/67835 A	1-3, 5-7, 10, 14, 15
X	JP 7-220755 A (TDK Corp.), 18 August, 1995 (18.08.95), Full text (Family: none)	1-3, 5-7, 10, 14, 15

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl' H01M2/34, H01M4/02, H01M10/40

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl' H01M2/34, H01M4/02, H01M10/40

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2004年
日本国登録実用新案公報	1994-2004年
日本国実用新案登録公報	1996-2004年

## 国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	WO 95/31836 A (COMMUNICATIONS RESEARCH, INC.) 1995.11.23, FIG. 11 & JP 9-506208 A 図11	1-3, 5-7, 10, 12, 14, 15
A		4, 8, 9, 11, 13, 16
X	JP 6-20677 A (東芝電池株式会社) 1994.01.28, 全文 (ファミリー なし)	1-3, 5-7, 10, 12, 14, 15
A		4, 8, 9, 11, 13, 16

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

## 国際調査を完了した日

25. 02. 2004

## 国際調査報告の発送日

09. 3. 2004

## 国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

## 特許庁審査官 (権限のある職員)

高木 康晴

4 X 9275

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

C (続き) 関連すると認められる文献		関連する請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
X	日本国実用新案登録出願 58-55631号 (日本国実用新案登録出願公開 59-161266号) の願書に添付した明細書及び図面の内容を撮影したマイクロフィルム (松下電器産業株式会社) 1984.10.29, 全文 (ファミリーなし)	1-3, 5-7, 10, 12, 14, 15
X	JP 9-306548 A (株式会社東芝) 1997.11.28, 図4 (ファミリーなし)	1-3, 5-7, 10, 12, 14, 15
X	JP 2000-67847 A (株式会社日立製作所) 2000.03.03, 全文 (ファミリーなし)	1-3, 7, 10, 12
X	JP 8-96792 A (三菱電線工業株式会社) 1996.04.12, 図1～図3 (ファミリーなし)	1-3, 5-7, 10, 14, 15
X	EP 1035604 A (MITSUBISHI DENKI KABUSHIKI KAISHA) 2000.09.13, FIG1, FIG9 & WO 99/67835 A	1-3, 5-7, 10, 14, 15
X	JP 7-220755 A (ティーディーケイ株式会社) 1995.08.18, 全文 (ファミリーなし)	1-3, 5-7, 10, 14, 15